

MAGNETIC MATERIAL**Publication number:** JP10060235**Publication date:** 1998-03-03**Inventor:** TANAKA HIROYUKI; OKAYASU HISAAKI**Applicant:** AJINOMOTO KK**Classification:**

- international: C08K3/22; C08K5/54; C08L67/00; C09C3/10;
C09C3/12; C09D5/23; C09D167/00; G11B5/712;
H01F1/08; H01F1/26; C08K3/00; C08K5/00;
C08L67/00; C09C3/10; C09C3/12; C09D5/23;
C09D167/00; G11B5/712; H01F1/032; H01F1/12;
(IPC1-7): C08L67/00; C08K3/22; C08K5/54; C09C3/10;
C09C3/12; C09D5/23; C09D167/00; G11B5/712;
H01F1/26

- European: H01F1/08B; H01F1/08C

Application number: JP19960217580 19960819**Priority number(s):** JP19960217580 19960819**Report a data error here****Abstract of JP10060235**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a treatment agent comprising a specific polymeric fatty acid ester and a coupling agent, capable of improving the dispersibility and magnetic properties of magnetic powder and also of improving the mechanism properties of magnetic materials. **SOLUTION:** This treatment agent comprises a polymeric fatty acid ester bearing two or more ester groups in the molecule and shown by formula I, formula II or formula III (R<1> is a 2-20C branched or straight-chain alkylene; R<2> is a 2-20C branched or straight-chain alkylene, phenylene or CH=CH; R<3> is a 2-20C branched or straight-chain alkylene, (CH₂ CH₂ O)_k, etc.; (k) is an integer of 2-10; (a) and (b) are each an integer of 2-20; (d) and (e) are each an integer of 1-20, and (d+e) is an integer of 2-20) and a coupling agent.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

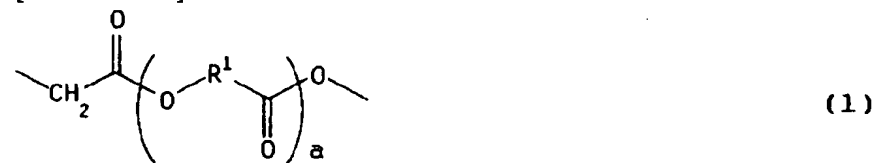
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

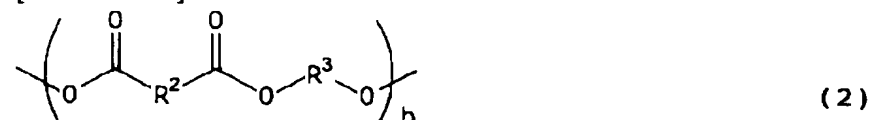
[Claim(s)]

[Claim 1]A finishing agent for magnetic materials which consists of polymers fatty acid ester and a coupling agent which are expressed with the following general formula (1), (2), or (3), and which have two or more ester groups in a molecule.

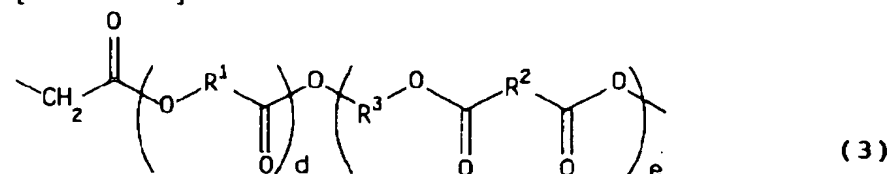
[Formula 1]



[Formula 2]



[Formula 3]



[R¹ here Branching or a straight-chain-shape alkylene group of the carbon numbers 2-20, R² Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain shape, C₆H₄ or -CH=CH-, and R³ Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain shape, - (CH₂CH₂O) An integer of 2-20, d, and e are an integer of 1-20, respectively, and, as

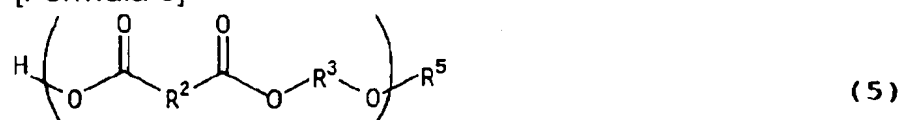
for k^- or $-(CH_2CHCH_3O)_k^-$ (however, k shows an integer of 2-10), a , and b , $d+e$ expresses an integer of 2-20.]

[Claim 2] The finishing agent for magnetic materials according to claim 1 whose polymers fatty acid ester is the derivative expressed with end carboxylic acid content fatty acid ester or the following general formula (7), (8), or (9) expressed with the following general formula (4), (5), or (6) and whose coupling agent is a silane coupling agent.

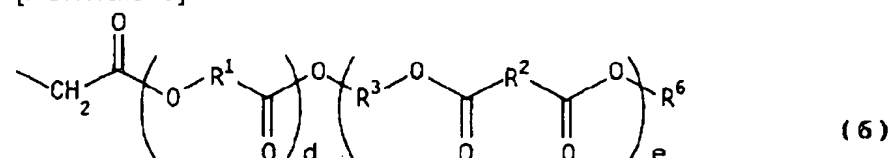
[Formula 4]



[Formula 5]



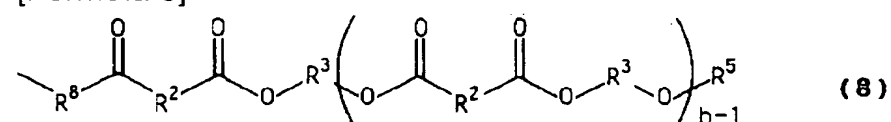
[Formula 6]



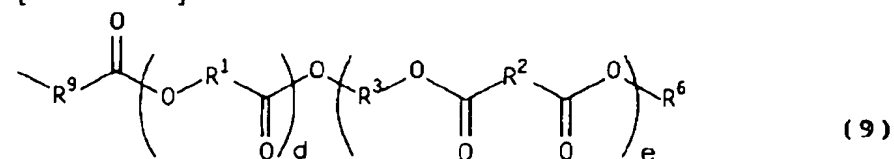
[Formula 7]



[Formula 8]



[Formula 9]



[R^1 here Branching or a straight-chain-shape alkylene group of the carbon numbers 2-20, R^2

Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain shape, C_6H_4 or -
 $CH=CH-$, and R^3 Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain
 shape, $(CH_2CH_2O)_k-$ or $-(CH_2CHCH_3O)_k-$. Fatty acid residue or H in which (however, k
 shows an integer of 2-20), R^4 , R^5 , or R^6 has straight chain shape or a branched alkyl group of
 the carbon numbers 1-20, In the case of fatty acid residue in which, as for a, an integer of 3-20
 and R^4 have straight chain shape or a branched alkyl group of the carbon numbers 1-20 when
 R^4 is H, an integer of 2-20, d, and e of an integer of 2-20 and b are the integers of 1-20,
 respectively, and d+e expresses an integer of 2-20.]

[Claim 3]The finishing agent for magnetic materials according to claim 1 whose molecular
 weights of polymers fatty acid ester are 1000-20000.

[Claim 4]The finishing agent for magnetic materials according to claim 1 whose weight ratios of
 a coupling agent to polymers fatty acid ester are 0.1-10.

[Claim 5]Processing magnetic powder by which the surface treatment was carried out using
 the finishing agent for magnetic materials according to claim 1 to 4.

[Claim 6]The processing magnetic powder according to claim 5 processed to magnetic powder
 100 weight section by 0.01 to finishing agent 10 weight section for magnetic materials.

[Claim 7]The 0.01 to finishing agent 10 weight section for magnetic materials according to
 claim 1 to 4, magnetic powder 100 weight section, and a magnetic material constituent that
 carries out resin 4.1-42 weight-section combination.

[Claim 8]A magnetic recording material obtained by applying to resin a magnetic paint which
 blends a solvent of 1 - 5 weight fold amount to an organic binder and an organic binder of the
 0.01 to finishing agent 10 weight section for magnetic materials according to claim 1 to 4 and
 magnetic powder 100 weight section, and 15 to 60 weight section.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the magnetic material in which magnetic properties and mechanical properties have been improved in more detail about a magnetic material.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, many magnetic materials which made the organic matrix distribute magnetic powder are known. A resin magnet, a magnetic recording material, etc. hit this. Each is explained below.

[0003]In the magnetic field, in order to improve the moldability of the conventional sintered magnet, and brittleness, the resin magnet which mixed magnetic powder and resin is used. A resin magnet is divided into a flexible magnet and a plastic magnet with the resin to be used. However, it has the following problems accompanying a flexible magnet and a plastic magnet making an organic high polymer matrix high-fill up with magnetic powder uniformly. That is, since **** of resin does not suit that the density of magnetic powder falls by adding resin, and magnetic powder, dispersibility is bad, viscosity rises at the time of shaping, there are problems, like that mobility worsens, becoming uneven, and also magnetic properties fall, and an improvement is desired.

[0004]Generally magnetic recording materials, such as a magnetic disk and magnetic tape, knead magnetic powder, such as a ferrite, with an organic binder and a solvent, prepare a magnetic paint, and are manufactured by applying this to a sheet or resin of film state. In this case, although the dispersibility to the organic binder of magnetic powder has serious influence for the magnetic properties of a magnetic recording material, or abrasion resistance, since magnetic powder is a large inorganic substance of surface energy, its familiarity is [small resin of surface energy] bad, and dispersibility is dramatically bad [magnetic powder] as it is.

[0005]The technical problem common to the above material is raising further the dispersibility of the magnetic powder in the inside of an organic matrix, and raising material strength further. As a method of solving this, the surface treatment which carries out hydrophobing of the surface of magnetic powder is mentioned. A surface treatment is usually performed using higher fatty acid, the Silang system coupling agent, a titanium system coupling agent, etc. In the case of higher fatty acid, a direct reaction is carried out to the functional group which is carrying out orientation, and a covalent bond is not simply formed in the inorganic substance surface. And since the surface water of aggregate is usually shown in the inorganic substance surface and orientation is carried out to the surface on both sides of this H₂O layer in between, it can be said to be the state where it can be very easy to take. When resin is filled up with the flume crack and surface treatment filler which generally form the functional group and covalent bond on the surface of an inorganic substance in the case of the conventional coupling agent, the Silang system improves intensity and a titanium system raises a working characteristic. As an example of the surface treatment of magnetic powder, it processes by a titanium system coupling agent in many cases so that JP,60-229306,A may see, and it is shown that it is actually effective.

[0006]It is shown that the surface treatment art of the magnetic powder by titanium oligomer and organic acid ester is useful so that JP,5-171057,A may see. Each of these of the improvement effect of dispersibility and processability is large. However, each material performance of these days does not fully fill the performance demanded, but the surface treatment art further outstanding especially in respect of improvement in a mechanical physical property is demanded.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the finishing agent for magnetic materials suitable for improving dispersibility, when filling up an organic matrix with magnetic powder, raising magnetic properties, and raising the mechanical physical property of a magnetic material.

[0008]

[Means for Solving the Problem]In order that this invention persons may attain an aforementioned problem, as a result of inquiring wholeheartedly, a finishing agent for magnetic materials which consists of polymers fatty acid ester and a coupling agent agrees in flat knot. It finds out excelling in respect of the dispersibility of magnetic powder, and magnetic-properties grant, and excelling also in respect of improvement in the mechanical physical property of a magnetic material, and came to complete this invention.

[0009]

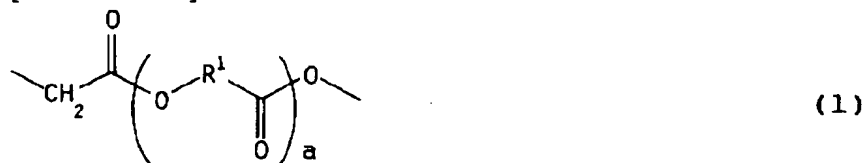
[Embodiment of the Invention]As polymers fatty acid ester which is one ingredient of the finishing agent for magnetic materials of this invention, end carboxylic acid content fatty acid

ester and/or its derivative can be mentioned, and although those molecular weights in particular are not limited, it is preferred that it is [or more 1000] 20000 or less. An improvement of processability is insufficient in it being less than 1000, and if 20000 is exceeded, a compound will become consistency and it will become difficult to deal with it.

[0010]With polymers fatty acid ester as used in the field of [here] this invention. It has two or more ester groups in the molecule shown with the following general formula (1), (2), or (3), The compound which combined each ester group by branching, the saturation alkylene group of straight chain shape or C_6H_4 , $-CH=CH-$, $-(CH_2CH_2O)_k-$, and $-(CH_2CHCH_3O)_k-$ is pointed out.

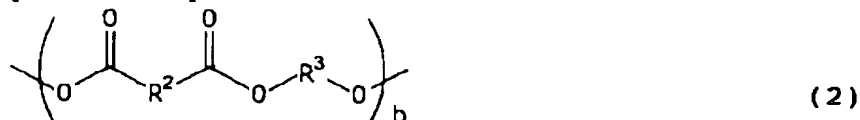
[0011]

[Formula 10]



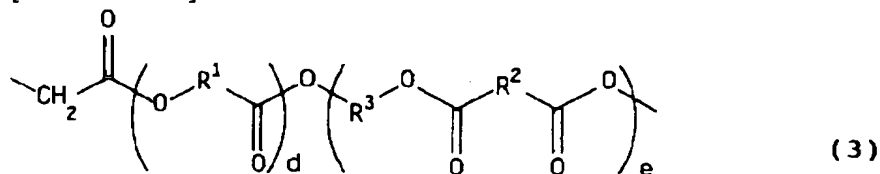
[0012]

[Formula 11]



[0013]

[Formula 12]



[0014][R¹ here Branching or a straight-chain-shape alkylene group of the carbon numbers 2-20, R² Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain shape, C_6H_4 or $-CH=CH-$, and R³ Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain shape, $-(CH_2CH_2O)$ An integer of 2-20, d, and e are an integer of 1-20, respectively, and, as for $_k-$ or $-(CH_2CHCH_3O)_k-$ (however, k shows an integer of 2-10), a, and b, d+e expresses an integer of 2-20.]

[0015]End carboxylic acid content fatty acid ester as used in the field of this invention points

out a compound which has a carboxyl group to a piece end of the polymers fatty acid ester shown with the following general formula (4), (5), or (6) by the above-mentioned general formula (1), (2), or (3) as shown.

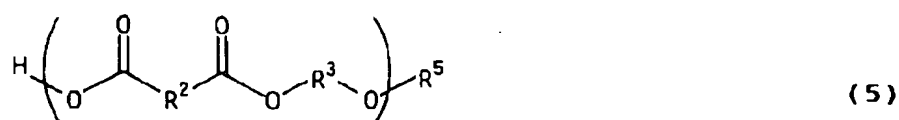
[0016]

[Formula 13]



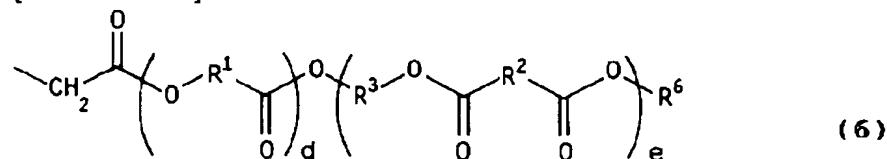
[0017]

[Formula 14]



[0018]

[Formula 15]



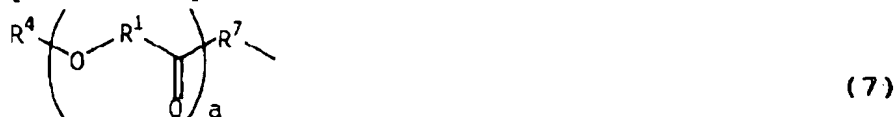
[0019][R¹ here Branching or the straight-chain-shape alkylene group of the carbon numbers 2-20, R² Branching of the carbon numbers 2-10, or the alkylene group of straight chain shape, C₆H₄ or -CH=CH-, and R³ Branching of the carbon numbers 2-10, or the alkylene group of straight chain shape, (CH₂CH₂O) -_k- or -(CH₂CHCH₃O) -_k-. Fatty acid residue or H in which (however, k shows the integer of 2-10), R⁴, R⁵, or R⁶ has the straight chain shape or the branched alkyl group of the carbon numbers 1-20, In the case of the fatty acid residue in which, as for a, the integer of 3-20 and R⁴ have the straight chain shape or the branched alkyl group of the carbon numbers 1-20 when R⁴ is H, the integer of 2-20, d, and e of the integer of 2-20 and b are the integers of 1-20, respectively, and d+e expresses the integer of 2-20.]

[0020]With a derivative of end carboxylic acid content fatty acid ester, a following general formula (7), (8). Or are obtained by making a substituent which has active hydrogen of a compound which has two or more substituents which have a terminal carboxyl group and active hydrogen of end carboxylic acid content fatty acid ester shown by (9) react. A compound which carried out the graft of the end carboxylic acid content fatty acid ester to a compound

which has two or more substituents which have active hydrogen is pointed out.

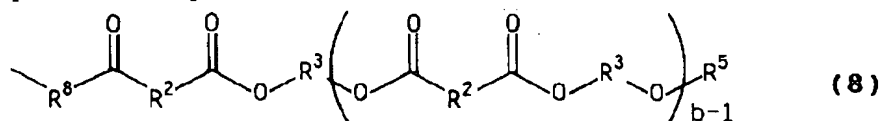
[0021]

[Formula 16]



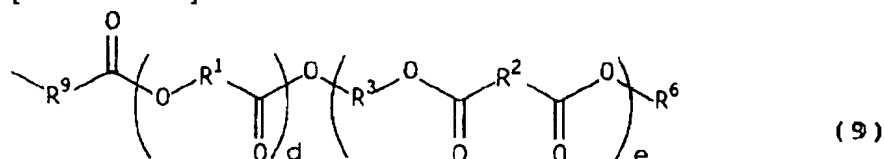
[0022]

[Formula 17]



[0023]

[Formula 18]



[0024][R¹ here Branching or a straight-chain-shape alkylene group of the carbon numbers 2-20, R² Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain shape, C₆H₄ or -CH=CH-, and R³ Branching of the carbon numbers 2-10, or an alkylene group of straight chain shape, (CH₂CH₂O) -_k- or -(CH₂CHCH₃O) -_k-. Fatty acid residue or H in which (however, k shows an integer of 2-10), R⁴, or R⁵ has straight chain shape or a branched alkyl group of the carbon numbers 1-20, Residue of a substituent which has active hydrogen of a compound which has two or more substituents in which R⁷, R⁸, and R⁹ have active hydrogen, In the case of fatty acid residue in which, as for a, an integer of 3-20 and R⁵ have straight chain shape or a branched alkyl group of the carbon numbers 1-20 when R⁴ is H, an integer of 2-20, d, and e of an integer of 2-20 and b are the integers of 1-20, respectively, and d+e expresses an integer of 2-20.]

[0025]A compound X mol a manufacturing method of concrete end carboxylic acid content fatty acid ester is indicated to be with a following general formula (10), And/or, a compound Y mol shown with a following general formula (11), And/or, Z mol, respectively for a compound shown with any, one compound, and a following general formula (14) among compounds chosen from a compound shown with a following general formula (12) and a following general

formula (13) quarternary ammonium salt, the 4th class phosphonium salt, or a titanate organic compound. It can obtain by the ability to make it able to react at 110 ° - 210 ° as a catalyst. This reaction may use as an initiator the compound W section shown with a following general formula (14).

[0026]

[Formula 19]



[0027]

[Formula 20]



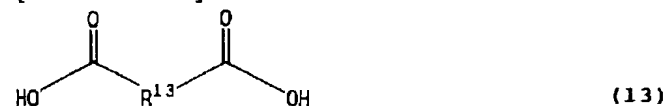
[0028]

[Formula 21]



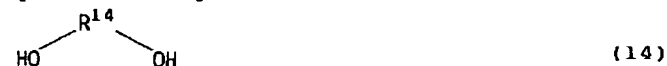
[0029]

[Formula 22]



[0030]

[Formula 23]



[0031]

[Formula 24]



[0032][X, Y, and Z are 0-100, respectively, and $X+Y+Z$ fills 1-100, and $W=(X+Y+Z) \times (2-200)$, R^{10} and R^{11} , respectively Branching or the straight-chain-shape alkylene group of the carbon numbers 2-20, R^{12} Branching of the carbon numbers 2-10, or the alkylene group of straight chain shape, C_6H_4 or $-CH=CH-$, and R^{13} Branching of the carbon numbers 2-10, or the alkylene group of straight chain shape, R^{14} Branching of the carbon numbers 2-10, or the alkylene group of straight chain shape, $-(CH_2CH_2O)_k-$ or $-(CH_2CHCH_3O)_k-$ (however, k shows the integer of 2-10), and R^{15} show branching of the carbon numbers 1-20 or the alkyl group of straight chain shape, and an alkenyl group.]

[0033]A concrete example of a general formula (10) used by this invention Recinoleic acid, 9, and 10-hydroxystearic acid, Hydroxy fat acids, such as 12-hydroxystearic acid, are mentioned, A concrete example of a general formula (11) epsilon-caprolactone, beta propiolactone, Lactone, such as gamma-butyrolactone and delta-valerolactone, is mentioned, As for a concrete example of a general formula (12), dibasic acid anhydrides, such as phthalic anhydride and a maleic anhydride, are mentioned, As for a concrete example of a general formula (13), dibasic acid, such as adipic acid and sebacic acid, is mentioned, A concrete example of a general formula (14) Ethylene glycol, propylene glycol, Diol, such as a diethylene glycol and triethylene glycol, is mentioned, and a concrete example of a general formula (15) is not limited to these, although monocarboxylic acid, such as acetic acid, propionic acid, and caprylic acid, is mentioned.

[0034]A way a manufacturing method of a derivative of concrete end carboxylic acid content fatty acid ester condenses 1-200 mol of the above-mentioned end carboxylic acid content fatty acid ester at 110 °C - 250 °C to 1 mol of compounds which have two or more substituents which have active hydrogen is mentioned.

[0035]A compound which has two or more substituents which have active hydrogen means a compound which has a hydroxyl group, the 1st class, or the 2nd class amino group in [two or more] one molecule, and glycerin and polyamine are specifically mentioned.

[0036]A manufacturing method of a derivative of end carboxylic acid content fatty acid ester For example, JP,1-270932,A, According to a method Japanese Patent Application No. No. 267486 [seven to], and given in JP,63-30057,B, glycerin, Polymers polyamine compound, such as glycerin, such as diglycerol and tetraglycerin, polyallylamine, and/or ethyleneimine, and the above-mentioned end carboxylic acid content fatty acid ester can be condensed and obtained at 110 °C - 250 °C.

[0037]As a coupling agent in this invention, for example gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltrimethoxysilane, beta-(3,4-epoxy-cyclo KISHIRU) ethyltrimethoxysilane,

Vinyltriethoxysilane, vinyl-tris (2-methoxyethoxy) Silang, gamma-mercaptopropyl propyltrimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, N-(3-triethoxy silyl propyl) urea, Methyl trimethoxysilane, octadecyl triethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, hexamethyldisilazane, gamma-anilino propyltrimethoxysilane, octadecyldimethyl [3-(TORIME ibis silyl) propyl] The Silang system coupling agents, such as ammoniumchloride, gamma-chloropropyl methyl dimethoxysilane, methyltrichlorosilane, polyalkylene oxide silanes, and perfluoroalkyl trimethoxysilane, are preferred. An aluminum system coupling agent like aceto alkoxy diisopropoxy aluminate may be used. These can be easily manufactured by using a method given in "Organic Insertion Reactionsof Group IV Element, 1966, pp 21-33", The most can be obtained as a commercial coupling agent.

[0038]Although the method of preparation in particular of a finishing agent is not limited, it is carried out when a weight ratio of a coupling agent to polymers fatty acid ester generally mixes polymers fatty acid ester and a coupling agent at 20 ** - 100 ** within the limits of 0.1-10. A finishing agent may mix and use a solvent for polymers fatty acid ester and a coupling agent. As a solvent used for a finishing agent, aromatic hydrocarbons solvent; n-hexane, such as toluene and xylene, Aliphatic hydrocarbons, such as cyclohexane and n-heptane; A methylene chloride, Halogenated hydrocarbon solvents, such as chloroform and dichloroethane; Dioxane, Ethers solvents, such as a tetrahydrofuran, butyl ether, butylethyl ether, and a jig lime; Methyl isobutyl ketone, Ketones, such as cyclohexanone and isophorone; Ethyl acetate, butyl acetate, Ester solvents, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate; Methyl alcohol, Ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-butyl alcohol, Amyl alcohol, n-hexyl alcohol, n-heptyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, lauryl alcohol, stearyl alcohol, Alcohols solvents, such as cyclopentanol, cyclohexanol, benzyl alcohol, and p-tertiary-butylbenzyl alcohol; Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monomethyl ether, Alkylene glycol monoalkyl ether;2-methoxy propyl acetate, such as propylene glycol monoethyl ether and propylene glycol monobutyl ether, etc. Amide series solvents, such as dimethylacetamide and dimethylformamide, etc. are mentioned, and two or more sorts can use these independently, mixing.

[0039]A manufacturing method in particular of magnetic powder processed by a finishing agent which consists of polymers fatty acid ester and a coupling agent of this invention is not limited. After the surface treatment method can invade a filler in a dry method and a solution which a method currently generally performed may be sufficient as, for example, add a finishing agent directly to magnetic powder, and carry out uniform dispersion with a ribbon mixer, a Henschel mixer, etc. and attributes it to them, it is wet process etc. which remove a solvent. It does not interfere at all by the integral blending method added at the time of kneading of an organic

matrix and magnetic powder.

[0040]As for the mixing ratio of a finishing agent, if it is five or less weight section 0.1 or more-weight section, there are ten or less weight section 0.01 or more-weight section of no effects preferably to magnetic powder 100 weight section in the case of less than 0.01 weight section and it mixes mostly from ten weight sections, it is not preferred that softening temperature of mold goods falls etc.

[0041]As magnetic powder in this invention, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, A surface treatment thing by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, its Co, etc., $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3$ (M -- Ba, Co, Sr, and Ca.) A part of ferrite magnetic powder which consists of one sort of Mg, Mn, Cu, Zn, and Pb or two sorts or more, and its Fe atoms Ti, A treatment object in what was replaced by Co, Zn, V, Nb, etc., magnetite, samarium cobalt, neodymium iron cobalt, zirconium cobalt, Fe metal powder and its Ti, nickel, Si, Co, aluminum, etc., etc. can be mentioned. Shape in particular is not limited.

[0042]As resin in this invention, an elastomer can also be used depending on thermoplastics, thermosetting resin, and the case. In the case of a resin magnet, as thermoplastics, for example Polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, Chlorinated polyolefins, such as chlorinated polyethylene, crude rubber, ethylene propylene rubber rubber, Polyamide, PPS, etc., such as rubbers, such as isobutylene isoprene rubber, butadiene rubber, polyisoprene rubber, nitrile rubber, and chloroprene rubber, Nylon 12, Nylon 46, Nylon 11, nylon 6, and Nylon 66, are used.

[0043]As resin for magnetic recording (organic binder), For example, polyester, polyurethane, polyvinyl chloride and VCM/PVC and vinyl acetate, or a copolymer with a vinylidene chloride, A copolymer of polyacrylonitrile, acrylonitrile, and a vinylidene chloride, nitrile rubber, an alkyd resin, polyamide, polyvinyl acetate, a polyvinyl butyral, cellulosic resin, an epoxy resin, etc. can be mentioned. Even if these organic binders mix two or more sorts, they do not interfere.

[0044]As for a rate of magnetic powder in a resin magnet, 96 or less % of the weight of 70 % of the weight or more is preferred from a viewpoint of magnetic properties and a moldability. This is equivalent to mixing of 4.1 to resin 42 weight section to magnetic powder 100 weight section. Use of resin additives, such as a plasticizer generally used and a cross linking agent, does not interfere at all, either.

[0045]As base material resin which applies a magnetic paint, film state molding, such as polyethylene terephthalate, polycarbonate, polypropylene, polyvinyl chloride, and cellulose triacetate, can be mentioned, for example in order to manufacture a magnetic recording material. On the occasion of preparation of a magnetic paint, an addition of an organic binder is preferred, and it is 15 to 60 weight section to magnetic powder 100 weight section. If there are few additions of an organic binder than 15 weight sections, adhesive strength of a coat will decline, and if more than 60 weight sections, a reproducing output will decline. A solvent may dissolve an organic binder and that [its] whose boiling point is 50-150 °C is preferred. If the

boiling point is lower than 50 **, it will dry in front of magnetic field orientation, and desiccation will become difficult if higher than 150 **. 1 - 5 weight fold amount is suitable for the amount of solvent used to an organic binder.

[0046]A manufacturing method of a resin magnet and a magnetic recording material a class product, respectively A batch type kneader, The Bambari mixer, a Henschel mixer, a helical rotor, a roll, 1 axis extruder, It kneads using a biaxial extruder, an automatic mortar, etc. in a - 50-350 ** field (temperature range which hardening of thermosetting resin does not follow), Compression molding, extrusion molding, and injection molding are performed, applying a magnetic field according to the purpose furthermore (if it fabricates without applying a magnetic field, an isotropic resin magnet, magnetic toner, and a magnetic recording material will be obtained). Since a resin magnet, magnetic toner, and a magnetic recording material magnetize and it permanent-magnet-izes, magnetic field intensity made to magnetize enough is 30 or more kOe still more preferably 15 kOe preferably.

[0047]An effect of this invention is revealed by the following mechanisms. That is, it joins together on the surface of an inorganic substance, and polymers resin acid ester and a coupling agent in a finishing agent for magnetic materials carry out hydrophobing of the surface. A covalent bond, a hydrogen bond, etc. are working in this. It is inferior to intensity grant of a magnetic material in it being coupling agent independent in respect of mobility in the case of processing of an effect of a certain thing, and use independently is not necessarily preferred. A fluid improvement is dramatically large, but on the other hand polymers fatty acid ester has a problem which degrades intensity of a magnetic material. Mutual demerit can be compensated with polymers fatty acid ester and a coupling agent living together, and both improvements of the material physical properties of a magnetic material and improvements of processability that are made into the purpose can be realized.

[0048]Next, an example of manufacture of polymers fatty acid ester and an example are given, and this invention is explained in detail. The following examples are for not limiting the range of this invention and illustrating character of this invention more clearly. A part in an example of manufacture and an example shows a weight section.

[0049]30.0 copies of xylene, 300.0 copies of 12-hydroxystearic acid, and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught in a reaction flask provided with example of manufacture 1 thermometer, an agitator, a nitrogen feed port, a refluxing pipe, and a mist separator, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 ** under a nitrogen air current. It warmed at 160 more ** for 4 hours (acid value of output at this time was about 20 mgKOH/g), and xylene was distilled out at 160 **. Subsequently, it cooled to a room temperature, water produced during a pyrogenetic reaction was separated from xylene in a distillate, and this xylene was returned to a reaction solution. A number average molecular weight was 2550 and acid value of the obtained polyester A was 22.0 mgKOH/g.

[0050]In a reaction flask provided with example of manufacture 2 thermometer, an agitator, a nitrogen feed port, a refluxing pipe, and a mist separator, 12.5 copies of xylene, 15.5 copies of ethylene glycol, 36.5 copies of adipic acid, 75.0 copies of 12-hydroxystearic acid, 190 copies of epsilon-caprolactones, and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warmed at 160 °C for 2 hours (acid value of output at this time was about 20 mgKOH/g). Subsequently, it cooled to a room temperature, water produced during a pyrogenetic reaction was separated from xylene in a distillate, and this xylene was returned to a reaction solution. The obtained polyester B was the number average molecular weight 2490, and acid value was 22.5 mgKOH/g.

[0051]In a reaction flask provided with example of manufacture 3 thermometer, an agitator, a nitrogen feed port, a refluxing pipe, and a mist separator, 12.5 copies of xylene, 10.0 copies of 12-hydroxystearic acid, 190 copies of epsilon-caprolactones, and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warmed at 160 °C for 2 hours (acid value of output at this time was about 20 mgKOH/g). Subsequently, it cooled to a room temperature, water produced during a pyrogenetic reaction was separated from xylene in a distillate, and this xylene was returned to a reaction solution. The obtained polyester C was the number average molecular weight 9960, and acid value was 5.6 mgKOH/g.

[0052]30.0 copies of xylene, 300.0 copies of 12-hydroxystearic acid, and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught in a reaction flask provided with example of manufacture 4 thermometer, an agitator, a nitrogen feed port, a refluxing pipe, and a mist separator, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warmed at 160 °C for 4 hours (acid value of output at this time was about 45 mgKOH/g), 81 copies of diglycerols and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warmed at 160 °C for 4 hours (acid value of output at this time was about 2 mgKOH/g), and xylene was distilled out at 160 °C. Subsequently, it cooled to a room temperature, water produced during a pyrogenetic reaction was separated from xylene in a distillate, and this xylene was returned to a reaction solution. The obtained polyester D was the number average molecular weight 1390, and acid value of 1.4 mgKOH/g and a hydroxyl value was 51 mgKOH/g.

[0053]In a reaction flask provided with example of manufacture 5 thermometer, an agitator, a nitrogen feed port, a refluxing pipe, and a mist separator, 30.0 copies of xylene, 10.0 copies of 12-hydroxystearic acid, 190 copies of epsilon-caprolactones, and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warms at 160 °C for 4 hours (acid value of output at this time was about 20 mgKOH/g), Subsequently, after cooling at about 80 °C, 200 copies of polyallylamine

10% solution ("PAA-1LV" by Nitto Boseki, molecular weight 3000) and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were further taught to a reaction vessel, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warmed at 160 °C for 6 hours (acid value of output at this time was about 30 mgKOH/g), and xylene was distilled out at 160 °C.

Subsequently, it cooled to a room temperature, water produced during a pyrogenetic reaction was separated from xylene in a distillate, and this xylene was returned to a reaction solution. The obtained polyester E was the molecular weight 7300 in GPC styrene conversion, and acid value of amine value was 12 mgKOH/g in 32 mgKOH/g.

[0054]30.0 copies of xylene, 300.0 copies of 12-hydroxystearic acid, and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught in a reaction flask provided with example of comparison manufacture 1 thermometer, an agitator, a nitrogen feed port, a refluxing pipe, and a mist separator, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warmed at 160 °C for 1 hour (acid value of output at this time was about 100 mgKOH/g), and xylene was distilled out at 160 °C. Subsequently, it cooled to a room temperature, water produced during a pyrogenetic reaction was separated from xylene in a distillate, and this xylene was returned to a reaction solution. A number average molecular weight was [acid value of the obtained polyester X] 95.0 mgKOH/g in 590.

[0055]30.0 copies of xylene, 300.0 copies of 12-hydroxystearic acid, and 0.1 copy of tetrabutyl titanate were taught in a reaction flask provided with example of comparison manufacture 2 thermometer, an agitator, a nitrogen feed port, a refluxing pipe, and a mist separator, and temperature up was carried out over 4 hours to 160 °C under a nitrogen air current. It warmed at 160 °C for 48 hours (acid value of output at this time was about 100 mgKOH/g), and xylene was distilled out at 160 °C. Subsequently, it cooled to a room temperature, water produced during a pyrogenetic reaction was separated from xylene in a distillate, and this xylene was returned to a reaction solution. A number average molecular weight was 30100 and acid value of the obtained polyester Y was 1.86 mgKOH/g.

[0056]After 10.2 copies of acetic acid was gradually dropped at a room temperature, stirring to 15 copies of example of comparison preparation 3 tetraisopropyl titanate, heating stirring was carried out and it was made to react at flowing-back temperature for 2.5 hours. In the meantime, transparent reaction mixture became cloudy gradually. Next, it distilled out under decompression of isopropyl alcohol which carried out the byproduction, isopropyl acetate, and unreacted acetic acid, azeotropy of the acetic acid which remains with toluene further was carried out, and the finishing agent Z of a titanium coupling agent (white powder) was obtained. Although the melting point exceeds 200 °C, it is meltable to chloroform. These 10 copies of finishing agent Z chloroform solution of one copy and nine copies of isopropyl isostearate was prepared, and it was considered as a finishing agent solution (let mixed liquor of a finishing agent and a solvent be a finishing agent solution).

[0057]The valuation method is as follows.

[0058](Evaluation 1 of a magnetic material)

(1) Kneading and a shaping twin screw extruder (the bell SUSUTORUFU ZE40A; screw specification / path = 43 mm) of a magnetic material ratio-of-length-to-diameter=33.5, and screw constitution No./9-3 A dice /phi5x5, the main kneading part / barrel 7, and strand cooling / air cooling were used, and a ferrite and nylon 6 (made by "PAO" Ube Industries, Ltd.) which were processed by a finishing agent at 240 °C were kneaded. Subsequently, it pelletized, an injection molding machine (made in a Japanese iron mill; N40 B-II, 127x13x3 mm) was used, and a specimen was produced at 280 °C.

[0059](2) A fluid observation lab PURASUTO mill (a product made from an Oriental energy machine; 30C-150) was used, and mobility at the time of kneading was evaluated by regular torque (kg-m) about a pellet obtained above.

[0060](3) Physical-properties test object sex test presented a bending test and a magnetic-properties examination with a specimen obtained by injection molding, and performed it. A bending test was done based on JIS K 7203. A magnetic-properties examination evaluated by the residual magnetic flux density Br (kG), the retention IHC (kOe), and maximum energy product BHmax (MGOe) using a magnetic flux meter (the Toei Industry make, TRF-5BH).

[0061]

[Example]

Example 1 polyester A5.0 copy and 5.0 copies of gamma-aminopropyl triethoxysilane (the Nippon Unicar make, A-1100) mixed, the finishing agent was produced, ten copies of toluene was mixed further, and the finishing agent solution (let the mixed liquor of a finishing agent and a solvent be a finishing agent solution) was prepared. Furthermore, 2.0 copies of this finishing agent solution is added at about 750 rpm using a Henschel mixer to 100 copies of ferrites (FM-201; made by Toda Kogyo), The surface treatment for 1500 rpm x 10 minutes was performed succeedingly, reduced pressure drying of this was carried out in 80 °C x 12 hours using the air forced oven, and processing powder was obtained.

[0062]Next, this 92 copies of processing powder and ten copies of nylon 6 (PA6; made by Ube Industries) were mixed, after kneading with a twin screw extruder, it pelletized, and regular torque estimated the mobility at the time of kneading. The bending test was evaluated as physical properties using the fabricated specimen. Injection molding was performed by 15kOe and magnetic properties were evaluated (Table 1).

[0063]The same operation as Example 1 was carried out except having mixed polyester A2.0 copy, 8.0 copies of gamma-aminopropyl triethoxysilane, and ten copies of toluene, and having prepared the example 2 finishing-agent solution (Table 1).

[0064]The same operation as Example 1 was performed except having used 20.0 copies of finishing agent solutions prepared in example 3 Example 2 (Table 1).

[0065]The same operation as Example 1 was carried out except having replaced 2.0 copies of amount of the finishing agent solution used with 10.0 copies in example 4 Example 1 (Table 1).

[0066]The same operation as Example 1 was performed except having used the polyester B instead of the example 5 polyester A (Table 1).

[0067]The same operation as Example 1 was performed except having used the polyester C instead of the example 6 polyester A (Table 1).

[0068]The same operation as Example 1 was performed except having used the polyester D instead of the example 7 polyester A (Table 1).

[0069]The same operation as Example 1 was performed except having used the polyester E instead of the example 8 polyester A (Table 1).

[0070]The same operation as Example 1 was performed except not having used a comparative example 1 finishing-agent solution at all (Table 1).

[0071]The same operation as Example 1 was performed except having used 100.0 copies of finishing agent solutions prepared in comparative example 2 Example 2 (Table 1).

[0072]The same operation as Example 1 was performed except having mixed polyester A10.0 copy and 10.0 copies of toluene, and having prepared the comparative example 3 finishing-agent solution (Table 1).

[0073]The same operation as Example 1 was performed except having mixed 10.0 copies of gamma-aminopropyl triethoxysilane, and 10.0 copies of toluene, and having prepared the comparative example 4 finishing-agent solution (Table 1).

[0074]The same operation as Example 1 was performed except having used the polyester X instead of the comparative example 5 polyester A (Table 1).

[0075]The same operation as Example 1 was performed except having used the polyester Y instead of the comparative example 6 polyester A (Table 1).

[0076]The same operation as Example 1 was performed except having used 20 copies of finishing agent solutions prepared in the example 3 of comparison preparation as a comparative example 7 finishing-agent solution (Table 1).

[0077]The same operation as Example 1 was performed except having used stearic acid instead of the comparative example 8 polyester A (Table 1).

[0078]

[Table 1]

単 位	定常トルク (kg・m)	曲 げ 試 験 (kgf/mm ²)	Br kG	IHc kOe	BHmax MGOe
実施例 1	5.90	13.50	3.40	2.40	2.00
実施例 2	6.20	14.50	3.30	2.30	2.20
実施例 3	5.40	12.50	3.30	2.40	2.10
実施例 4	6.00	13.20	3.30	2.30	1.90
実施例 5	6.15	15.00	3.30	2.40	2.20
実施例 6	6.05	14.20	3.00	2.40	2.00
実施例 7	5.85	14.60	3.20	2.30	2.00
実施例 8	6.05	13.90	3.20	2.30	2.10
比較例 1	9.50	10.30	2.50	2.30	1.40
比較例 2	3.50	3.20	2.00	2.20	0.80
比較例 3	4.50	5.00	2.50	2.40	1.60
比較例 4	11.50	14.50	3.20	2.30	1.90
比較例 5	10.20	14.30	2.90	2.30	1.90
比較例 6	12.50	5.30	2.50	2.30	1.50
比較例 7	4.50	10.80	3.20	2.30	2.00
比較例 8	4.50	10.80	3.20	2.30	2.00

[0079](Evaluation 2 of a magnetic material)

(1) Kneading and the shaping twin screw extruder (the bell SUSUTORUFU ZE40A; screw specification / path = 43 mm) of a magnetic material ratio-of-length-to-diameter=33.5, and screw constitution No./9-3 A dice /phi5x5, the main kneading part / barrel 7, and strand cooling / air cooling are used, The stolon CHUUMU ferrite and PPS resin ("component stereo tech FPPS-084" by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) which were processed by the finishing agent at 315 ** were kneaded. Subsequently, it carried out to pelletizing, the injection molding machine (made in a Japanese iron mill; N40 B-II, 127x13x3 mm) was used, and the specimen was produced at 355 **.

[0080](2) The fluid observation lab PURASUTO mill (the product made from an Oriental energy machine; 30C-150) was used, and the mobility at the time of kneading was evaluated by regular torque (kg-m) about the pellet obtained above.

[0081](3) The physical-properties test object sex test presented the bending test and the impact test with the specimen obtained by injection molding, and performed it. The bending test and the Izod impact test were done based on JIS K 7203 and JIS K 7110, respectively.

[0082]Addition mixing of 100 copies of example 9 strontium ferrites (made by Toda Kogyo) was carried out at five copies of finishing agent solutions and 100 copies of toluene which were prepared in Example 1, and decompression distilling out of the toluene was carried out by the rotating evaporator at 50 **. Reduced pressure drying of the remains thing was carried out at 80 **, and processing powder was obtained. 30 copies of PPS ("component stereo tech FPPS-

084" by Dainippon Ink & Chemicals) were mixed with 170 copies of this processing powder, after kneading with a twin screw extruder, it pelletized, and regular torque estimated the mobility at the time of kneading. The bending test and the Izod impact test were done about the fabricated specimen (Table 2).

[0083]In example 10 Example 9, the same operation as Example 9 was performed except having used the finishing agent solution prepared in Example 6 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 2).

[0084]In example 11 Example 9, the same operation as Example 9 was performed except having used the finishing agent solution prepared in Example 7 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 2).

[0085]In example 12 Example 9, the same operation as Example 9 was performed except having used the finishing agent solution prepared in Example 8 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 2).

[0086]In example 13 Example 9, the same operation as Example 9 was performed except having used at a time 2.5 copies of finishing agent solutions prepared in Example 1 and Example 7 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1, respectively (Table 2).

[0087]In comparative example 9 Example 9, the same operation as Example 9 was performed except not having used the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 2).

[0088]In comparative example 10 Example 9, the same operation as Example 9 was performed except having used the finishing agent solution prepared by the comparative example 4 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 2).

[0089]

[Table 2]

単 位	定常トルク (kg · m)	曲 げ 試 験 (kgf/mm ²)	衝撃試験 (kgf·cm/cm)
実施例 9	3.60	10.60	3.50
実施例10	3.50	11.00	3.20
実施例11	3.20	9.80	3.00
実施例12	2.50	10.30	2.90
実施例13	2.50	10.30	2.90
比較例 9	6.50	8.20	2.30
比較例10	8.50	10.30	2.80

[0090](Evaluation in a magnetic recording material)

Addition and after stirring for 10 minutes, toluene was distilled out for four copies (two copies of finishing agents, two copies of toluene) of finishing agent solutions prepared in example 14 Example 1 at 60 ** under decompression to 100 copies of Co processing gamma-Fe₂O₃ (0.03

micrometer in diameter, and 0.35 micrometer in length). as opposed to 100 copies of this processing powder -- a polyvinyl chloride acetate copolymer (made in Union Carbide.) 20 copies of VAGH(s), and polyurethane resin (the product made from Japanese Polyurethane Industry.) After adding and kneading NIPPORAN 2304 20 copy, 80 copies of cyclohexanones, and 80 copies of methyl ethyl ketone with a ball mill for 48 hours, the viscosity of the compound was measured by the Brookfield viscometer (the TOKIMEC make, BL type, 20 **). Subsequently, 15 copies of hardening agents (the product made from Japanese Polyurethane Industry, the coronate L) were added to this, it mixed to it, and the magnetic paint was obtained. This was dried behind spreading and magnetic orientation to the polyethylene terephthalate film (12 micrometers in thickness), a 7-micrometer coat was formed, and the calendar process was performed. The square-shaped ratio of this magnetic tape, a residual magnetic flux density, and abrasion resistance were seen. Using the magnetic flux meter (the Toei Industry make, TRF-5BH), the residual magnetic flux density performed friction 10000 times with the Taber wearing-of-die testing machine, and judged abrasion resistance by viewing (Table 3).

[0091]In example 15 Example 14, flow nature was measured like Example 14 except having used the finishing agent solution prepared in Example 6 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 3).

[0092]In example 16 Example 14, flow nature was measured like Example 14 except having used the finishing agent solution prepared in Example 7 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 3).

[0093]In example 17 Example 14, flow nature was measured like Example 14 except having used the finishing agent solution prepared in Example 8 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 3).

[0094]In comparative example 11 Example 14, flow nature was measured like Example 14 except not having used the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 3).

[0095]In comparative example 12 Example 14, flow nature was measured like Example 14 except having used the finishing agent solution prepared by the comparative example 3 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 3).

[0096]In comparative example 13 Example 14, flow nature was measured like Example 14 except having used the finishing agent solution prepared by the comparative example 4 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 3).

[0097]In comparative example 14 Example 14, flow nature was measured like Example 14 except having used the finishing agent solution prepared by the comparative example 5 instead of the finishing agent solution prepared in Example 1 (Table 3).

[0098]

[Table 3]

单 位	粘 度 (c p s)	角 型 比	残留磁束密度 (kG)	耐摩耗性
实施例14	54.00	0.89	1480.00	良好
实施例15	60.00	0.90	1500.00	良好
实施例16	65.00	0.88	1490.00	良好
实施例17	72.00	0.86	1450.00	良好
比较例11	250.00	0.83	1320.00	不良
比较例12	50.00	0.84	1200.00	不良
比较例13	320.00	0.82	1320.00	良好
比较例14	40.00	0.80	1200.00	不良

[0099]

[Effect of the Invention]As explained above, the finishing agent for magnetic materials of this invention, Also in [flow by using this for manufacture of a resin magnet, and a sex and magnetic properties are improved remarkably, and] manufacture of a magnetic recording material, The magnetic paint of hypoviscosity can be obtained, and magnetic powder distributes good in an organic binder, and the effect of the ability to contribute to improvement in magnetic properties and a mechanical physical property, and make both the processability and strength properties of a magnetic material improving is done so.

[Translation done.]

2/2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60235

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	K K E		C 0 8 L 67/00	K K E
C 0 8 K 3/22	K J R		C 0 8 K 3/22	K J R
5/54			5/54	
C 0 9 C 3/10	P C E		C 0 9 C 3/10	P C E
3/12	P C H		3/12	P C H
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-217580

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月19日

(71) 出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72) 発明者 田中 裕之

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

(72) 発明者 岡安 寿明

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 田中 政浩

(54) 【発明の名称】 磁性材料

(57) 【要約】

【課題】 磁性粉の有機バインダーに対する分散性を良好にならしめ、磁気特性、磁性材料の機械物性を向上させるのに有用な磁性材料用表面処理剤を提供する。

【解決手段】 高分子脂肪酸エステル及びカップリング剤からなる磁性材料用表面処理剤。

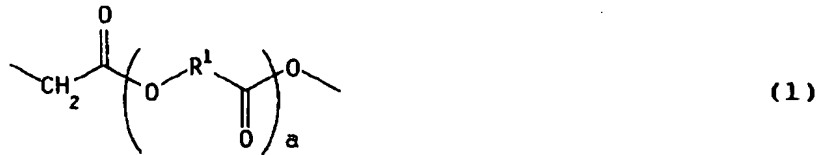
FPC5-0128
(JP)

【特許請求の範囲】

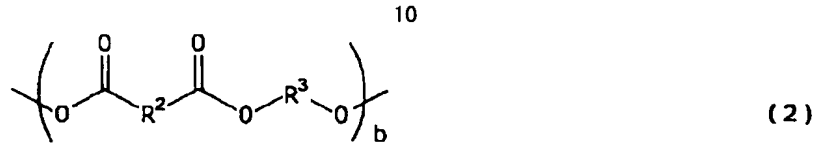
【請求項1】 下記一般式(1)、(2)または(3)で表される、分子中に2つ以上のエステル基を有する高分子脂

肪酸エステル及びカップリング剤からなる磁性材料用表面処理剤。

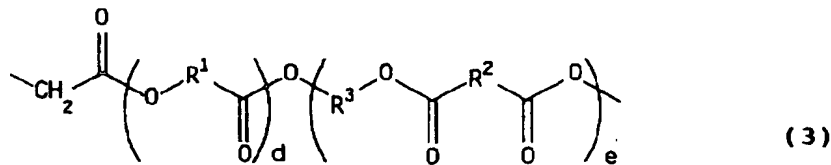
【化1】



【化2】



【化3】



〔ここで、 R^1 は炭素数2～20の分岐または直鎖状アルキレン基、 R^2 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 C_6H_4 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 R^3 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_k-$ (但し、 k は2～10の整数を示す)、 a 、 b はそれぞれ2～20の整数、 d 、 e はそれぞれ1～20の整

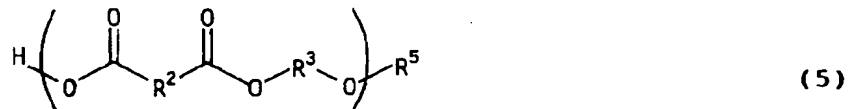
数で、かつ $d+e$ が2～20の整数を表す。〕

【請求項2】 高分子脂肪酸エステルが下記一般式(4)、(5)又は(6)で表される末端カルボン酸含有脂肪酸エステル又は下記一般式(7)、(8)又は(9)で表されるその誘導体であり、カップリング剤がシランカップリング剤である請求項1記載の磁性材料用表面処理剤。

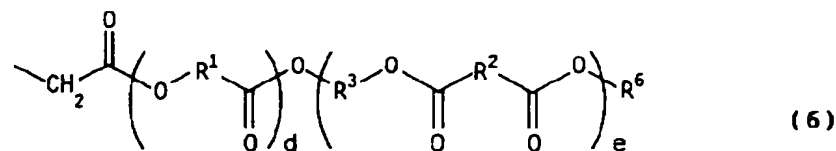
【化4】



【化5】



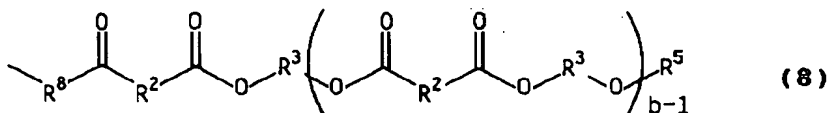
【化6】



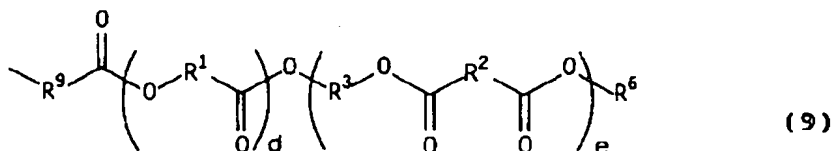
【化7】



【化8】



【化9】



〔ここで、 R^1 は炭素数2～20の分岐若しくは直鎖状アルキレン基、 R^2 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 C_6H_4 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 R^3 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_k-$ (但し、 k は2～20の整数を示す)、 R^4 、 R^5 または R^6 は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐アルキル基を有する脂肪酸残基または H 、 a は R^4 が H の場合3～20の整数、 R^4 が炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐アルキル基を有する脂肪酸残基の場合2～20の整数、 b は2～20の整数、 d 、 e はそれぞれ1～20の整数で、かつ $d+e$ が2～20の整数を表す。〕

【請求項3】 高分子脂肪酸エステル分子量が1000～20000である請求項1記載の磁性材料用表面処理剤。

【請求項4】 高分子脂肪酸エステルに対するカップリング剤の重量比が0.1～10である請求項1記載の磁性材料用表面処理剤。

【請求項5】 請求項1乃至4記載の磁性材料用表面処理剤を用いて表面処理された処理磁性粉。

【請求項6】 磁性粉100重量部に対して磁性材料用表面処理剤0.01～10重量部で処理された請求項5記載の処理磁性粉。

【請求項7】 請求項1乃至4記載の磁性材料用表面処理剤0.01～10重量部及び磁性粉100重量部及び樹脂4.1～42重量部配合してなる磁性材料組成物。

【請求項8】 請求項1乃至4記載の磁性材料用表面処理剤0.01～10重量部及び磁性粉100重量部、15～60重量部の有機バインダー及び有機バインダーに対して1～5重量倍量の溶剤を配合してなる磁性塗料を、樹脂に塗布することにより得られる磁気記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁性材料に関し、更に詳しくは、磁気特性、機械的物性の改善された磁性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、磁性粉を有機マトリックスに分散させた磁性材料が数多く知られている。樹脂磁石、磁気記録材料などがこれにあたる。以下個々について説明す

る。

【0003】 磁石の分野では従来の焼結磁石の成形性及び脆弱性を改良するため、磁性粉と樹脂とを混合した樹脂磁石が用いられている。樹脂磁石は使用する樹脂によりゴム磁石とプラスチック磁石に分けられる。しかし、ゴム磁石、プラスチック磁石共に、磁性粉を有機高分子マトリックス中に均一に高充填させることにともなう以下のような問題点を有している。即ち、樹脂を添加することにより磁性粉の密度が下がること、磁性粉と樹脂の濡れが合わないために分散性が悪く、成形時に粘度が上昇し、流動性が悪くなること、不均一になること、更に磁気特性が低下すること等の問題があり、改善が望まれている。

【0004】 磁気ディスクや磁気テープといった磁気記録材料は、一般にフェライト等の磁性粉を有機バインダー及び溶剤と共に混練して磁性塗料を調製し、これをシート又はフィルム状の樹脂に塗布することにより製造される。この際に磁性粉の有機バインダーへの分散性が、磁気記録材料の磁気特性や耐摩耗性に重大な影響を与えるが、磁性粉は表面エネルギーの大きい無機物である為、表面エネルギーの小さい樹脂とはなじみが悪く、そのままでは分散性が非常に悪い。

【0005】 以上の材料に共通する課題は、有機マトリックス中での磁性粉の分散性をさらに上げ、かつ材料強度をさらに高めることである。これを解決する方法として、磁性粉の表面を疎水化する表面処理が挙げられる。表面処理は通常、高級脂肪酸、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等を用いて行われる。ただ高級脂肪酸の場合、無機物表面に配向している官能基と直接反応して共有結合を形成することはない。しかも、通常無機物表面には表面水があり、この H_2O 層の間にはさんで表面に配向するので、非常に取れ易い状態と言える。従来のカップリング剤の場合、一般に無機物表面の官能基と共有結合を形成するといわれ、表面処理フィラーを樹脂に充填した場合、シラン系は強度を改善し、チタン系は加工特性を上げる。磁性粉の表面処理の例としては、特開昭60-229306号公報に見られるようにチタン系カップリング剤で処理を行う場合が多く、実際に効果があることが示されている。

【0006】 また、特開平5-171057号公報に見

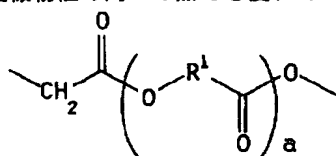
られるようにチタンオリゴマーと有機酸エステルによる磁性粉の表面処理技術が有用であることが示されている。これらはいずれも分散性、加工性の改善効果は大きい。しかし昨今の各材料性能は、要求される性能を十分に満たしておらず、特に機械物性の向上の点でさらに優れた表面処理技術が要求されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、磁性粉を有機マトリックス中に充填する際に分散性を改良し、磁気特性を向上させ、かつ磁性材料の機械物性も向上させるのに適した磁性材料用表面処理剤を提供することにある。

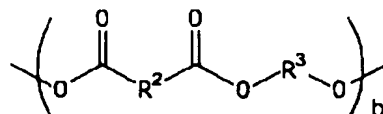
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を達成するため鋭意検討した結果、高分子脂肪酸エステル及びカップリング剤からなる磁性材用表面処理剤が本目的に合致し、磁性粉末の分散性、磁気特性付与の点で優れ、かつ磁性材料の機械物性の向上の点でも優れている



(1)

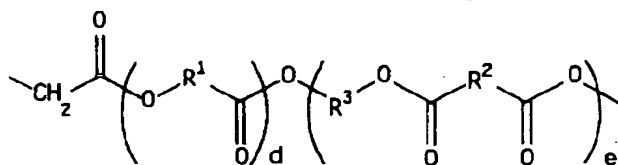
【0012】



【化11】

(2)

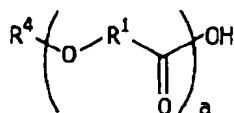
【0013】



30 【化12】

(3)

【0014】〔ここで、 R^1 は炭素数2～20の分岐または直鎖状アルキレン基、 R^2 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 C_6H_4 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 R^3 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、または $-(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_k-$ (但し、 k は2～10の整数を示す)、 a 、 b はそれぞれ2～20の整数、 d 、 e はそれぞれ1～20の整数で、かつ $d+e$ が2～20の整数を



【0017】

ことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の磁性材料用表面処理剤の一成分である高分子脂肪酸エステル類としては、末端カルボン酸含有脂肪酸エステル及び／またはその誘導体を挙げることができ、それらの分子量は特に限定されないが1000以上20000以下であることが好ましい。1000未満であると加工性の改善が不足であり、20000を越えると化合物が粘稠になり取り扱い難くなる。

【0010】ここに、本発明で云う高分子脂肪酸エステルとは、下記一般式(1)、(2)または(3)で示される分子中に2つ以上のエステル基を有し、それぞれのエステル基を分岐若しくは直鎖状の飽和アルキレン基、又は C_6H_4 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O})_k-$ で結合した化合物を指す。

【0011】

【化10】

表す。]

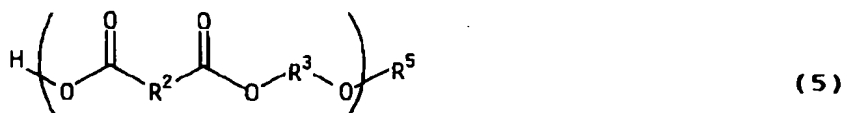
【0015】また、本発明で云う末端カルボン酸含有脂肪酸エステルとは、下記一般式(4)、(5)または(6)で示されるような、上記一般式(1)、(2)または(3)で示される高分子脂肪酸エステル類の片末端にカルボキシル基を有する化合物を指す。

【0016】

【化13】

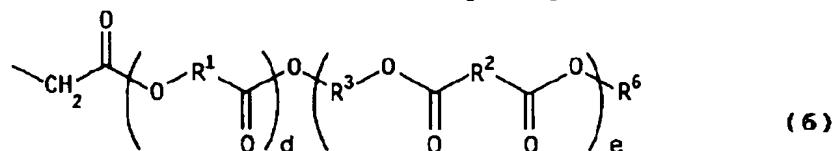
(4)

【化14】



【0018】

【化15】



【0019】【ここで、 R^1 は炭素数2～20の分岐若しくは直鎖状アルキレン基、 R^2 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 C_6H_4 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 R^3 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_k-$ （但し、 k は2～10の整数を示す）、 R^4 、 R^5 または R^6 は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐アルキル基を有する脂肪酸残基または H 、 a は R^4 が H の場合3～20の整数、 R^4 が炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐アルキル基を有する脂肪酸残基の場合2～20の整数、 b は2～20の整数、 d 、 e はそれぞれ1～20の整数で、かつ $d+e$ が2～20の整数を

表す。]

【0020】また、末端カルボン酸含有脂肪酸エステル誘導体とは下記一般式(7)、(8)または(9)で示される、末端カルボン酸含有脂肪酸エステルの末端カルボキシル基と活性水素を有する置換基を2つ以上有する化合物の活性水素を有する置換基を反応させて得られる、活性水素を有する置換基を2つ以上有する化合物に末端カルボン酸含有脂肪酸エステルをグラフトさせた化合物を指す。

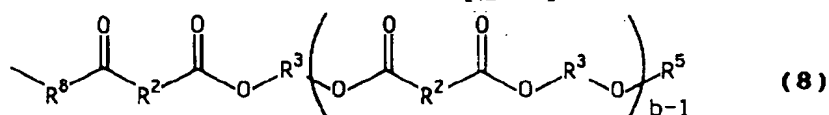
【0021】

【化16】



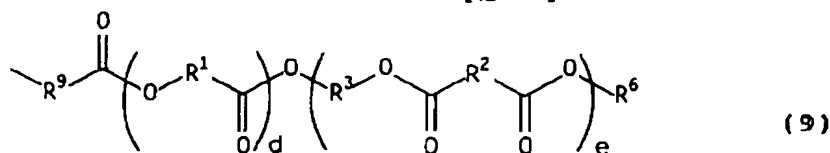
【0022】

【化17】



【0023】

【化18】



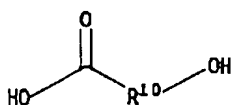
【0024】【ここで、 R^1 は炭素数2～20の分岐または直鎖状アルキレン基、 R^2 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 C_6H_4 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 R^3 は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k-$ 、または $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_k-$ （但し、 k は2～10の整数を示す）、 R^4 または R^5 は炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐アルキル基を有する脂肪酸残基または H 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は活性水素を有する置換基を2つ以上有する化合物の活性水素を有する置換基の残基、 a は R^4 が H の場合3～20の整数、 R^5 が炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐アルキル基を有する脂肪酸残基の場合2～2

0の整数、 b は2～20の整数、 d 、 e はそれぞれ1～20の整数で、かつ $d+e$ が2～20の整数を表す。]

【0025】具体的な末端カルボン酸含有脂肪酸エステルの製造方法は下記一般式(10)で示される化合物Xモル、および/または下記一般式(11)で示される化合物Yモル、および/または下記一般式(12)と下記一般式(13)で示される化合物から選ばれる化合物のうち何れか1つの化合物ならびに下記一般式(14)で示される化合物をそれぞれZモルを4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩または有機チタネート化合物を触媒として110℃～210℃で反応させて得ることができる。本反応は下記一般式(14)で示される化合物W部を開始

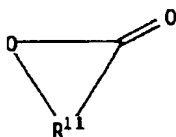
剤として用いてもよい。

【0026】



(10)

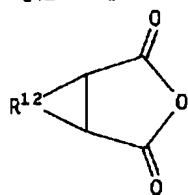
【0027】



(11)

【0028】

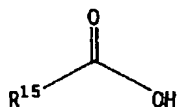
【化21】



(12)

【0029】

【化22】



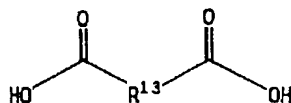
(15)

【0032】〔X、Y、Zはそれぞれ0～100かつ、X+Y+Zは1～100、W=(X+Y+Z)×(2～200)を満たし、R¹⁰、R¹¹はそれぞれ炭素数2～20の分岐または直鎖状アルキレン基、R¹²は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、C₆H₄、または—CH=CH—、R¹³は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、R¹⁴は炭素数2～10の分岐若しくは直鎖状のアルキレン基、—(CH₂CH₂O)_k—、または—(CH₂CH(CH₃)O)_k—(但し、kは2～10の整数を示す)、R¹⁵は炭素数1～20の分岐若しくは直鎖状のアルキル基、アルケニル基を示す。〕

【0033】本発明で用いられる一般式(10)の具体的な例はリシノール酸、9および10-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシ脂肪酸類が挙げられ、一般式(11)の具体的な例はε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類が挙げられ、一般式(12)の具体的な例は無水フタル酸、無水マレイン酸等の二塩基酸無水物類が挙げられ、一般式(13)の具体的な例はアジピン酸、セバシン酸等の二塩基酸が挙げられ、一般式(14)の具体的な例はエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のジオール類が挙げら

【化19】

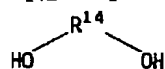
【化20】



(13)

【0030】

【化23】



(14)

【0031】

【化24】

れ、一般式(15)の具体的な例は酢酸、プロピオン酸、カプリル酸等のモノカルボン酸が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0034】具体的な末端カルボン酸含有脂肪酸エステルの誘導体の製造方法は活性水素を有する置換基を2つ以上有する化合物1モルに対して上記末端カルボン酸含有脂肪酸エステル1～200モルを110℃～250℃で縮合する方法が挙げられる。

【0035】活性水素を有する置換基を2つ以上有する化合物とは水酸基または1級若しくは2級アミノ基を1分子中に2つ以上有する化合物を言い、具体的にはグリセリン類、ポリアミン類が挙げられる。

【0036】末端カルボン酸含有脂肪酸エステルの誘導体の製造方法は例えば、特開平1-270932号公報、特願平7-267486号、特公昭63-30057号公報記載の方法に準じてグリセリン、ジグリセリン、テトラグリセリン等のグリセリン類及び／又はポリアリルアミン及び／又はエチレンジアミン等の高分子ポリアミン化合物と上記末端カルボン酸含有脂肪酸エステルを110℃～250℃で縮合して得ることができる。

【0037】本発明におけるカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラ

ン、 β -（3，4-エポキシシクロキシル）エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、 γ -メルカプトプロピルプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）ウレア、メチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ポリアルキレンオキサイドシラン類、パーフルオロアルキルトリメトキシシラン類等のシラン系カップリング剤が好ましい。又、アセトアルコキシジイソプロポキシアルミニートのようなアルミ系カップリング剤を用いてもよい。これらは例えば「Organic Insertion Reactionsof Group IV Element, 1966, pp21~33」記載の方法を用いることにより容易に製造することができ、また、その大部分は市販カップリング剤として入手することができる。

【0038】表面処理剤の調製法は特に限定されないが、一般的に高分子脂肪酸エステルに対するカップリング剤の重量比が0.1~10の範囲内で高分子脂肪酸エステル及びカップリング剤を20℃~100℃で混合することにより行われる。表面処理剤は高分子脂肪酸エステル及びカップリング剤に溶剤を混ぜて使用してもよい。表面処理剤に使用される溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジグリム等のエーテル系溶剤；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、アミルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、p-ターシャリーブチルベンジルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチ

ルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；2-メトキシプロピルアセテートの他、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤等が挙げられ、これらは単独にまたは2種以上混合して使用することができる。

【0039】本発明の高分子脂肪酸エステル及びカップリング剤からなる表面処理剤で処理された磁性粉の製造方法は特に限定されない。表面処理方法は、一般に行われている方法でよく、例えば、表面処理剤を磁性粉に直接添加し、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー等で均一分散させる乾式法、溶液にフィラーを侵せきした後、溶媒を除去する湿式法等である。また有機マトリックスと磁性粉の混練時に添加するインテグラルブレンド法でも一向に差し支えない。

【0040】表面処理剤の混合割合は磁性粉100重量部に対して0.01重量部以上10重量部以下、好ましくは0.1重量部以上5重量部以下で、0.01重量部未満の場合には効果がなく、10重量部より多く混合すると、成形品の軟化点が下がる等好ましくない。

【0041】本発明における磁性粉としては、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、及びそのCo等による表面処理物、MO・Fe₂O₃（MはBa、Co、Sr、Ca、Mg、Mn、Cu、Zn、Pbの1種または2種以上）よりなるフェライト磁性粉末及びそのFe原子の一部がTi、Co、Zn、V、Nb等で置換されたもの、マグネタイト、サマリウムコバルト、ネオジウム鉄コバルト、ジルコニウムコバルト、Fe金属材料粉、及びそのTi、Ni、Si、Co、Al等での処理物等を挙げることができる。形状は特に限定されない。

【0042】本発明における樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、場合によってはエラストマーも用いることができる。樹脂磁石の場合、熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、塩素化ポリエチレン等の塩素化ポリオレフィン、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、ニトリルゴム、クロロプレングム等のゴム、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド及びPPS等が用いられる。

【0043】磁気記録用樹脂（有機バインダー）としては、例えばポリエステル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、及び塩化ビニルと酢酸ビニル又は塩化ビニリデンとの共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルと塩化ビニリデンとの共重合体、ニトリルゴム、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、セルロース樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。また、これらの有機バインダーは2種以上を混合しても差し支えない。

【0044】樹脂磁石中の磁性粉の割合は磁気特性及び成形性の観点から70重量%以上96重量%以下が好ましい。これは磁性粉100重量部に対して樹脂4.1～4.2重量部の混合に相当する。また一般に用いられる可塑剤や架橋剤などの樹脂添加剤の使用も一向に差し支えない。

【0045】磁気記録材料を製造する目的で、磁性塗料を塗布する支持体樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、三酢酸セルロース等のフィルム状成型物を挙げることができる。磁性塗料の調製に際して、有機バインダーの添加量は好ましくは磁性粉100重量部に対して15～60重量部である。有機バインダーの添加量が15重量部より少ないと塗膜の接着力が低下し、又、60重量部より多いと再生出力が低下する。また溶剤は、有機バインダーを溶解し得るもので、沸点が50～150℃のものが好ましい。沸点が50℃より低いと磁場配向前に乾燥してしまい、また、150℃より高いと乾燥が困難になる。溶剤の使用量は有機バインダーに対して1～5重量倍量が適当である。

【0046】樹脂磁石、磁気記録材料の製造方法はそれぞれ各組成物をパッチ式ニーダー、バンバリミキサー、ヘンシェルミキサー、ヘリカルロータ、ロール、1軸押し出し機、2軸押し出し機、自動乳鉢などを用いて-50～350℃の領域（熱硬化性樹脂の硬化が進まない温度領域）で混練し、さらに目的に応じて磁場をかけながら圧縮成形、押し出し成形、射出成形を行う（磁場をかけずに成形すると等方性の樹脂磁石、磁性トナー、磁気記録材料が得られる）。樹脂磁石、磁性トナー、磁気記録材料は着磁を行って永久磁石化することもあり、充分着磁せしめる磁場強度は好ましくは15kOe、さらに好ましくは30kOe以上である。

【0047】本発明の効果は、以下の機構で発現する。すなわち、磁性材料用表面処理剤中の高分子脂肪酸エステル及びカップリング剤は無機物の表面に結合し、表面を疎水化する。これには、共有結合や水素結合等が働いている。カップリング剤単独であると磁性材料の強度付与に効果があるものの加工の際の流動性の点で劣り、単独での使用は必ずしも好ましくない。また、高分子脂肪酸エステルは流動性の改善は非常に大きい、その反面磁性材料の強度を劣化させてしまう問題がある。高分子脂肪酸エステルとカップリング剤が共存することでお互いの短所を補い、目的とする磁性材料の材料物性の改善と加工性の改善をともに実現することができる。

【0048】次に、高分子脂肪酸エステルの製造例、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではなく、本発明の性質をより明確に例示するためのものである。尚、製造例、実施例中の部は重量部を示す。

【0049】製造例1

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸300.0部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で4時間加温し（この時の生成物の酸価は20mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。得られたポリエステルAは数平均分子量が2550で、酸価が22.0mg KOH/gであった。

【0050】製造例2

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン12.5部、エチレングリコール15.5部、アジピン酸36.5部、12-ヒドロキシステアリン酸75.0部及びε-カプロラクトン190部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で2時間加温した（この時の生成物の酸価は20mg KOH/g程度であった）。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。得られたポリエステルBは数平均分子量2490で、酸価が22.5mg KOH/gであった。

【0051】製造例3

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン12.5部、12-ヒドロキシステアリン酸10.0部及びε-カプロラクトン190部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で2時間加温した（この時の生成物の酸価は20mg KOH/g程度であった）。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。得られたポリエステルCは数平均分子量9960で、酸価が5.6mg KOH/gであった。

【0052】製造例4

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸300.0部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で4時間加温し（この時の生成物の酸価は45mg KOH/g程度であった）、ジグリセリン8.1部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で4時間加温し（この時の生成物の酸価は2mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。得られたポリ

エステルDは数平均分子量1390で、酸価が1.4mg KOH/g、水酸基価は51mg KOH/gであった。

【0053】製造例5

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸10.0部及びε-カプロラクトン190部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で4時間加温し（この時の生成物の酸価は20mg KOH/g程度であった）、次いで80℃程度に冷却した後、反応容器にさらにポリアリルアミン10%水溶液（日東紡績製「PAA-1LV」、分子量3000）200部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で6時間加温し（この時の生成物の酸価は30mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。得られたポリエステルEはGPCスチレン換算で分子量7300で、酸価が32mg KOH/gでアミン価は12mg KOH/gであった。

【0054】比較製造例1

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸300.0部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で1時間加温し（この時の生成物の酸価は100mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。得られたポリエステルXは数平均分子量が590で酸価が95.0mg KOH/gであった。

【0055】比較製造例2

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸300.0部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で48時間加温し（この時の生成物の酸価は100mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。得られたポリエステルYは数平均分子量が30100で、酸価が1.86mg KOH/gであった。

【0056】比較調製例3

テトライソプロピルチタネート15部に攪拌しながら室温で、酢酸10.2部を徐々に滴下した後、加熱攪拌し

て還流温度で2.5時間反応させた。この間に、透明だった反応液が次第に白濁した。次に副生したイソプロピルアルコール、酢酸イソプロピル、未反応の酢酸を減圧下で溜去し、さらにトルエンで残存する酢酸を共沸させて、チタンカップリング剤の表面処理剤Z（白色粉末）を得た。融点は200℃を越えるが、クロロホルムに可溶である。この表面処理剤Z1部及びイソプロピルイソステアレート9部のクロロホルム10部溶液を調製して表面処理剤溶液とした（表面処理剤と溶剤の混合液を表面処理剤溶液とする）。

【0057】評価方法は次のとおりである。

【0058】（磁性材料の評価1）

（1）磁性材料の混練と成形

二軸押出機（ベルスストルフZE40A；スクリュー仕様／径＝43mm、L/D＝33.5、スクリュー構成No.／9-3 ダイス／φ5×5、主要混練部／パレル7、ストランド冷却／空冷）を使用して、240℃にて表面処理剤にて処理したフェライトとナイロン6（「PAO」宇部興産社製）を混練した。次いでペレット化を行い、射出成形機（日本製鉄所製；N40B-1、127×13×3mm）を使用して、280℃にて試験片を作製した。

【0059】（2）流動性の観察

ラボプラストミル（東洋精機製；30C-150）を使用して、上記で得たペレットについて混練時の流動性を定常トルク（kg・m）で評価した。

【0060】（3）物性試験

物性試験は射出成形によって得た試験片を曲げ試験及び磁気特性試験に供して行った。なお、曲げ試験はJIS K 7203に準拠して行った。磁気特性試験は磁気磁束計（東英工業製、TRF-5BH）を用いて、残留磁束密度Br（kG）、保持率IHC（kOe）、最大エネルギー積BHmax（MGoe）で評価を行った。

【0061】

【実施例】

実施例1

ポリエステルA5.0部及びγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカー製、A-1100）5.0部混合して表面処理剤を作製し、さらにトルエン10部を混合し表面処理剤溶液（表面処理剤と溶剤の混合液を表面処理剤溶液とする）を調製した。さらにこの表面処理剤溶液2.0部をヘンシェルミキサーを使用してフェライト（FM-201；戸田工業製）100部に約750rpmにて添加、引き続き1500rpm×10分の表面処理を行い、これを熱風乾燥器を使用し80℃×12時間で減圧乾燥して処理粉を得た。

【0062】次にこの処理粉92部とナイロン6（PA6；宇部興産製）10部を混合し、二軸押出機にて混練した後ペレット化し、混練時の流動性を定常トルクで評価した。さらに、成形した試験片を用いて、物性として

曲げ試験の評価を行なった。また、15kOeで射出成形を行い磁気特性の評価を実施した(表1)。

【0063】実施例2

表面処理剤溶液をポリエステルA 2.0部及びγ-アミノプロピルトリエトキシシラン8.0部及びトルエン10部を混合して調製した以外は実施例1と同じ操作をした(表1)。

【0064】実施例3

実施例2で調製した表面処理剤溶液を20.0部使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0065】実施例4

実施例1において表面処理剤溶液の使用量2.0部を10.0部に代えた以外は実施例1と同じ操作をした(表1)。

【0066】実施例5

ポリエステルAの代わりにポリエステルBを使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0067】実施例6

ポリエステルAの代わりにポリエステルCを使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0068】実施例7

ポリエステルAの代わりにポリエステルDを使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0069】実施例8

ポリエステルAの代わりにポリエステルEを使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0070】比較例1

表面処理剤溶液を全く使用しなかった以外は実施例1と

同じ操作を行った(表1)。

【0071】比較例2

実施例2で調製した表面処理剤溶液を100.0部使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0072】比較例3

表面処理剤溶液をポリエステルA 10.0部とトルエン10.0部を混合して調製した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0073】比較例4

表面処理剤溶液をγ-アミノプロピルトリエトキシシラン10.0部とトルエン10.0部を混合して調製した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0074】比較例5

ポリエステルAの代わりにポリエステルXを使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0075】比較例6

ポリエステルAの代わりにポリエステルYを使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0076】比較例7

表面処理剤溶液として比較調製例3で調製した表面処理剤溶液20部を使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0077】比較例8

ポリエステルAの代わりにステアリン酸を使用した以外は実施例1と同じ操作を行った(表1)。

【0078】

【表1】

単 位	定常トルク (kg・m)	曲 げ 試 験 (kgf/mm ²)	Br kG	IHc kOe	BHmax MGOe
実施例1	5.90	13.50	3.40	2.40	2.00
実施例2	6.20	14.50	3.30	2.30	2.20
実施例3	5.40	12.50	3.30	2.40	2.10
実施例4	6.00	13.20	3.30	2.30	1.90
実施例5	6.15	15.00	3.30	2.40	2.20
実施例6	6.05	14.20	3.00	2.40	2.00
実施例7	5.85	14.60	3.20	2.30	2.00
実施例8	6.05	13.90	3.20	2.30	2.10
比較例1	9.50	10.30	2.50	2.30	1.40
比較例2	3.50	3.20	2.00	2.20	0.80
比較例3	4.50	5.00	2.50	2.40	1.60
比較例4	11.50	14.50	3.20	2.30	1.90
比較例5	10.20	14.30	2.90	2.30	1.90
比較例6	12.50	5.30	2.50	2.30	1.50
比較例7	4.50	10.80	3.20	2.30	2.00
比較例8	4.50	10.80	3.20	2.30	2.00

【0079】(磁性材料の評価2)

(1) 磁性材料の混練と成形

二軸押出機(パルスストルフZE40A;スクリー仕

50 様/径=43mm、L/D=33.5、スクリー構成

№. / 9-3 ダイス/φ5×5、主要混練部/バレル7、ストランド冷却/空冷)を使用して、315℃にて表面処理剤にて処理したストロンチウムフェライトとPPS樹脂(大日本インキ化学工業(株)製「コンポテックFPPS-084」)を混練した。次いでペレット化に行い、射出成形機(日本製鉄所製;N40B-II、127×13×3mm)を使用して、355℃にて試験片を作製した。

【0080】(2) 流動性の観察

ラボプラストミル(東洋精機製;30C-150)を使用して、上記で得たペレットについて混練時の流動性を定常トルク(kg・m)で評価した。

【0081】(3) 物性試験

物性試験は射出成形によって得た試験片を曲げ試験及び衝撃試験に供して行った。なお、曲げ試験、アイゾット衝撃試験は、それぞれ、JIS K 7203、JIS K 7110に準拠して行った。

【0082】実施例9

ストロンチウムフェライト(戸田工業製)100部を実施例1で調製した表面処理剤溶液5部とトルエン100部に添加混合し、50℃でロータリーエバポレーターによりトルエンを減圧溜去した。残溜物を80℃で減圧乾燥し、処理粉を得た。この処理粉170部とPPS(大日本インキ化学工業製「コンポテックFPPS-084」)30部を混合し、二軸押出機にて混練した後ペレット化し、混練時の流動性を定常トルクで評価した。さらに、成形した試験片について曲げ試験及びアイゾット衝撃試験を行なった(表2)。

【0083】実施例10

実施例9において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに、実施例6で調製した表面処理剤溶液を用いた以外は実施例9と同様の操作を行った(表2)。

【0084】実施例11

実施例9において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに、実施例7で調製した表面処理剤溶液を用いた以外は実施例9と同様の操作を行った(表2)。

【0085】実施例12

実施例9において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに、実施例8で調製した表面処理剤溶液を用いた以外は実施例9と同様の操作を行った(表2)。

【0086】実施例13

実施例9において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに、実施例1および実施例7で調製した表面処理剤溶液をそれぞれ2.5部ずつ用いた以外は実施例9と同様の操作を行った(表2)。

【0087】比較例9

実施例9において、実施例1で調製した表面処理剤溶液を使用しなかった以外は実施例9と同様の操作を行った(表2)。

【0088】比較例10

実施例9において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに比較例4で調製した表面処理剤溶液を使用した以外は実施例9と同様の操作を行った(表2)。

【0089】

【表2】

単 位	定常トルク (kg・m)	曲 げ 試 験 (kgf/mm ²)	衝撃試験 (kgf・cm/cm)
実施例9	3.60	10.60	3.50
実施例10	3.50	11.00	3.20
実施例11	3.20	9.80	3.00
実施例12	2.50	10.30	2.90
実施例13	2.50	10.30	2.90
比較例9	6.50	8.20	2.30
比較例10	8.50	10.30	2.80

【0090】(磁気記録材料における評価)

実施例14

実施例1で調製した表面処理剤溶液4部(表面処理剤2部、トルエン2部)をCo処理γ-Fe₂O₃(直径0.03μm、長さ0.35μm)100部に添加、10分間攪拌した後、減圧下60℃でトルエンを溜去した。この処理粉100部に対して、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体(ユニオンカーバイド社製、VAGH)20部、ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン工業(株)製、ニッポラン2304)20部、シクロヘキサノン80部及びメチルエチルケトン80部を添加、ボールミルにて48時間混練した後配合物の粘度をB型粘度計(トキメック製、BL型、20℃)で測定した。次いで、これに硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネートL)15部を添加、混合して磁性塗料を得た。これをポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ12μm)に塗布、磁気配向後乾燥して7μmの塗膜を形成し、カレンダー処理を施した。この磁気テープの角型比、残留磁束密度、耐摩耗性を見た。残留磁束密度は磁気磁束計(東英工業製、TRF-5BH)を用いて、耐摩耗性はテーバー型摩耗試験機で10000回摩擦を行い、目視により判定した(表3)。

【0091】実施例15

実施例14において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに、実施例6で調製した表面処理剤溶液を用いた以外は実施例14と同様にして、流れ性を測定した(表3)。

【0092】実施例16

実施例14において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに、実施例7で調製した表面処理剤溶液を用いた以外は実施例14と同様にして、流れ性を測定した(表3)。

【0093】実施例17

実施例14において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに、実施例8で調製した表面処理剤溶液を用

いた以外は実施例14と同様にして、流れ性を測定した（表3）。

【0094】比較例11

実施例14において、実施例1で調製した表面処理剤溶液を使用しなかった以外は実施例14と同様にして、流れ性を測定した（表3）。

【0095】比較例12

実施例14において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに比較例3で調製した表面処理剤溶液を使用した以外は実施例14と同様にして、流れ性を測定した（表3）。 10

【0096】比較例13

実施例14において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに比較例4で調製した表面処理剤溶液を使用した以外は実施例14と同様にして、流れ性を測定した（表3）。

【0097】比較例14

実施例14において、実施例1で調製した表面処理剤溶液の代わりに比較例5で調製した表面処理剤溶液を使用した以外は実施例14と同様にして、流れ性を測定した（表3）。 20

【0098】

【表3】

単 位	粘 度 (cps)	角 型 比	残留磁束密度 (kG)	耐摩耗性
実施例14	54.00	0.89	1480.00	良好
実施例15	60.00	0.90	1500.00	良好
実施例16	65.00	0.88	1490.00	良好
実施例17	72.00	0.86	1450.00	良好
比較例11	250.00	0.83	1320.00	不良
比較例12	50.00	0.84	1200.00	不良
比較例13	320.00	0.82	1320.00	良好
比較例14	40.00	0.80	1200.00	不良

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の磁性材料用表面処理剤は、これを例えば樹脂磁石の製造に利用することにより流れ性や磁気特性が著しく改善され、また磁気記録材料の製造においても、低粘度の磁性塗料を得ることができ、かつ磁性粉が有機バインダー中において良好に分散し、磁気特性、機械物性の向上に寄与して磁性材料の加工性と強度物性をともに改善させることができるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C09D 5/23

167/00

G11B 5/712

H01F 1/26

識別記号

PQV

PKX

庁内整理番号

F I

C09D 5/23

167/00

G11B 5/712

H01F 1/26

技術表示箇所

PQV

PKX